

T S1/9/ALL

1/9/1  
 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
 (c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000811086  
 WPI Acc No: 1971-52779S/197132

**Herbicultural urea derivs**  
 Patent Assignee: BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG (BADI )  
 Number of Countries: 010 Number of Patents: 010

## Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
BE 762409	A					197132	B
DE 2005326	A					197133	
NL 7101368	A					197134	
JP 46000746	A					197136	
ZA 7100545	A					197149	
FR 2078244	A					197205	
CA 904332	A					197229	
GB 1329491	A					197337	
US 3808262	A	19740430				197419	
CS 7100814	A	19750610				197534	

Priority Applications (No Type Date): DE 2005326 A 19700206

Abstract (Basic): BE 762409 A

Herbicultural urea derivs. Title cpds. have formula R1-NH-CO-N(R2)-CH2CH2R3 (where R1 = alkyl, cycloalkyl or aryl (opt. subst. by halo, CF<sub>3</sub>, alkyl, alkylthio, cyano, thiocyanato, methyl sulphonyl, nitro, alkoxy or hydroxy) R2 = H, alkyl, cycloalkyl, R3 = carboxy, carboxy salt, alkoxy carbonyl, aryloxycarbonyl or -CONR4R5; R4, R5 = H, 1-4C aliphatic) are prepared by reaction of 2-alkylaminopropionic acid derivs. with isocyanates.

Title Terms: HERBICIDE; UREA; DERIVATIVE

Derwent Class: C03

International Patent Class (Additional): A01N-009/20; C07C-127/18

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): C10-A10; C10-A13B; C12-P06

Chemical Fragment Codes (M2):

\*01\* K0 M123 M125 M126 M137 C316 G221 G299 G100 G040 M532 M531 G710 G051  
 G563 G553 G541 G542 G543 G530 G050 G599 K442 L120 L550 L431 L432  
 L499 K310 L220 K399 L199 L299 L140 J171 J371 H401 H441 H442 H443  
 H444 J271 J272 J273 J241 J242 H341 H342 H343 H541 H594 H542 H543  
 H599 H601 H608 H609 H685 H602 H603 H604 M620 M240 M232 M233 M331  
 M333 M630 P144 M510 M520 M530 M540 M541 M542 M710 M414 M415 M416  
 M901  
 \*02\* C316 G000 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017  
 G018 G019 G020 G021 G022 G023 G024 G029 G030 G031 G032 G033 G034  
 G035 G036 G037 G038 G039 G040 G050 G051 G060 G100 G111 G112 G221  
 G299 G530 G541 G542 G543 G553 G563 G599 G710 H341 H342 H343 H401  
 H402 H403 H404 H441 H442 H443 H444 H541 H542 H543 H594 H599 H601  
 H602 H603 H604 H607 H608 H609 H641 H642 H643 H661 H662 H663 H685  
 H689 J011 J012 J013 J014 J171 J241 J242 J271 J272 J273 J371 K0 K310  
 K399 K442 L120 L140 L141 L143 L144 L145 L199 L220 L299 L431 L432  
 L499 L550 L560 M123 M125 M126 M137 M210 M220 M225 M226 M231 M232  
 M233 M240 M250 M261 M262 M263 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283  
 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333  
 M334 M340 M342 M343 M344 M349 M351 M352 M353 M361 M362 M363 M371  
 M372 M373 M381 M382 M383 M391 M392 M393 M414 M415 M416 M510 M520

BEST AVAILABLE COPY

M530 M531 M532 M540 M541 M542 M620 M630 M710 M903 P141 P142 P143  
P144  
?

(6)

Int. Cl.:

C € 127/18  
A 01 .., 9/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(2)

Deutsche Kl.: 12 o, 17/03  
45 I, 9/20

(10)

# Offenlegungsschrift 2 005 326

(21)

Aktenzeichen: P 20 05 326.3

(22)

Anmeldetag: 6. Februar 1970

(43)

Offenlegungstag: 12. August 1971

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(31)

Datum: —

(32)

Land: —

(33)

Aktenzeichen: —

(34)

Bezeichnung: Harnstoffderivate

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt: Zeeh, Bernd, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
König, Karl-Heinz, Dr., 6710 Frankenthal;  
Kiefer, Hans, Dr., 6706 Wachenheim;  
Fischer, Adolf, Dr., 6704 Mutterstadt

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2005 326

## Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

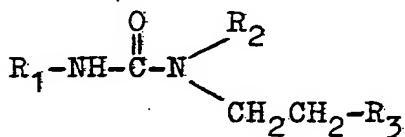
Unser Zeichen: O.Z.26.596 Schs/AR

6700 Ludwigshafen, 5.2.1970

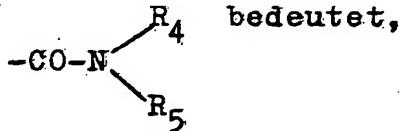
## Harnstoffderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft herbizide trisubstituierte Harnstoffderivate mit breitem Wirkungsspektrum. Es ist bereits bekannt, Harnstoffderivate, z.B. den N-(3-Trifluormethyl-phenyl)-N'-methyl-N'-(carbonyl-methoxy)-harnstoff als Herbizid zu verwenden. Seine Wirkung befriedigt jedoch nicht.

Es wurde gefunden, daß Harnstoffderivate der Formel:



in der R<sub>1</sub> einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen mono-, bi- oder tri-cyclischen Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch F, Cl, Br, J, Trifluormethyl, Alkyl(Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl), Alkoxy(Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy; tert.-Butoxy), Alkylthio(Methylthio, Äthylthio, Propylthio, Isopropylthio), Cyan, Methylsulfonyl oder den Nitrorest substituierten Alkylrest (Phenyl, Naphthyl), R<sub>2</sub> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest (Methyl, Äthyl, Isopropyl) oder einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und R<sub>3</sub> eine Carboxygruppe oder das Salz einer Carboxygruppe oder eine Alkoxycarbonyl- oder Aryloxy-carbonylgruppe oder die Gruppe R<sub>4</sub> bedeutet.



wobei R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoff oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, eine gute herbizide Wirkung haben.

Die Wirkung äußert sich insbesondere gegenüber *Sinapis arvensis*, *Stellaria media*, *Matucania chamomilla*, *Edinochloa crus galli* ohne Schädigung der Nutzpflanzen, beispielsweise Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Mais).

742/69

109833/1899

Unter Salzen verstehen wir die Alkali- oder Erdalkalosalze, z.B. die Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumsalze, oder die Ammoniumsalze oder die Salze organischer Amine, z.B. die Salze von Dimethylamin, Triäthylamin, Triäthanolamin oder Äthanolamin.

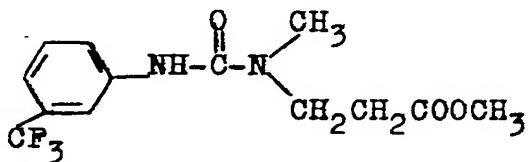
Die neuen Wirkstoffe können z.B. durch Umsetzen von Isocyanaten mit 2-Alkylamino-propionsäurederivaten hergestellt werden.

Die folgenden Versuchsangaben sollen die Herstellung der Verbindungen erläutern.

Beispiel 1

Man löst 10 Teile (Gewichtsteile) 2-Methylamino-propionsäuremethylester in 50 Teilen Tetrahydrofuran und setzt langsam unter Röhren 15,9 Teile 3-Trifluormethyl-phenylisocyanat zu. Die Temperatur steigt dabei auf ca. 50°C an. Anschließend röhrt man noch 2 Stunden nach, engt die Lösung im Vakuum ein und behandelt das erhaltene Öl mit 10 Teilen Diisopropyläther. Dabei kristallisiert 15,1 Teile N-(3-Trifluormethylphenyl)-N'-methyl-N'-(2-methoxycarbonyl-äthyl)-harnstoff mit dem Schmelzpunkt 58 bis 60°C aus, die man absaugt und trocknet.

Die Verbindung hat folgende Strukturformel:



Beispiel 2

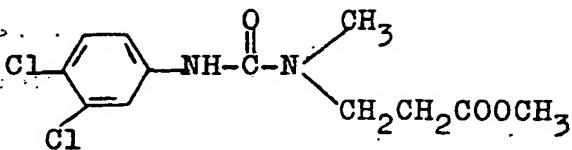
Man löst 10 Teile 2-Methylamino-propionsäuremethylester in 50 Teilen Tetrahydrofuran und setzt langsam unter Röhren 16 Teile 3,4-Dichlor-phenylisocyanat zu. Die Temperatur steigt dabei auf ca. 50°C an. Anschließend röhrt man noch 2 Stunden nach, engt die Lösung im Vakuum ein und behandelt den Rückstand mit 10 Teilen Diisopropyläther. Dabei kristallisieren 2,12 Teile N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methyl-N'-(2-methoxycarbonyl-äthyl)-harnstoff

109833/1999

-3-

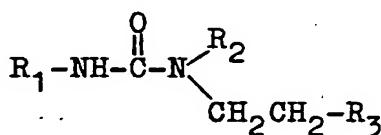
mit dem Schmelzpunkt 55 bis 57°C aus, die man absaugt und trocknet.

Die Verbindung hat folgende Strukturformel:



In entsprechender Weise können die folgenden Verbindungen erhalten werden.

Tabelle 1



Nr.	R <sub>1</sub> -	R <sub>2</sub> -	R <sub>3</sub> -	Fp. / °C /
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H-	-COOH	164 - 166
2	Cl	H-	-COOH	190 - 192
3		H-	-COOH	149 - 151
4	Cl	H-	-COOH	154 - 156
5	Br	H-	-COOH	200 - 202
6		H-	-COOH	136 - 138
7			-COOH	130 (Zers.)

109833 / 1999

Nr.	R <sub>1</sub> -	R <sub>2</sub> -	R <sub>3</sub> -	Fp. °C
8			-COOH	145 (Zers.)
9		CH <sub>3</sub>	-COOH	130 - 132
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	-COOH	119 - 121
11		CH <sub>3</sub> -	-COOH	108 - 110
12		CH <sub>3</sub> -	-COOH	122 - 124
13		CH <sub>3</sub> -	-COOH	132 - 134
14		CH <sub>3</sub> -	-COOH	117 - 119
15		CH <sub>3</sub> -	-COOH	135
16		CH <sub>3</sub> -	-COOCH <sub>3</sub>	111 - 112
17		CH <sub>3</sub> -	-COOCH <sub>3</sub>	55 - 57
18		CH <sub>3</sub> -	-COOCH <sub>3</sub>	58 - 60
19		CH <sub>3</sub> -	-COOCH <sub>3</sub>	60 - 62

109833 / 1999

-5-

Nr.	R <sub>1</sub> -	R <sub>2</sub> -	R <sub>3</sub> -	Fp. / °C /
20		CH <sub>3</sub> -	-COOCH <sub>3</sub>	78 - 80
21		CH <sub>3</sub> -	-COOCH <sub>3</sub>	110
22		CH <sub>3</sub> -	-COOCH <sub>3</sub>	Öl $n_D^{25} = 1.4639$
23		CH <sub>3</sub> -	-COOH	164 - 166
24		CH <sub>3</sub> -	-COONa	105
25		CH <sub>3</sub> -	-CONH <sub>2</sub>	106 - 109
26		CH <sub>3</sub> -	-CONH <sub>2</sub>	132 - 135
27		CH <sub>3</sub> -	-CONH <sub>2</sub>	138 - 140
28		CH <sub>3</sub> -	-CONH <sub>2</sub>	110

Die erfindungsgemäßen Herbizide können als Lösungen, Emulsionen, Suspensionen oder Stäubemittel angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen können Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten höher als 150°C, z.B. Tetrahydronaphthalin oder alkylierte Naphthaline, oder organische Flüssigkeiten mit Siedepunkten höher als 150°C und einer oder mehreren funktionellen Gruppen, z.B. der Ketogruppe, der Äthergruppe, der Estergruppe oder der Amidgruppe, wobei diese Gruppe als Substituent an einer Kohlenwasserstoffkette stehen oder Bestandteil eines heterocyclischen Ringes sein kann, als Spritzflüssigkeiten verwendet werden.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen können die Substanzen als solche oder in einem Lösungsmittel gelöst, mittels Netz- oder Dispergiermitteln, z.B. Polyäthylenoxidadditionsproduktion in Wasser oder organischen Lösungsmitteln homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Emulgier- oder Dispergiermittel und eventuelle Lösungsmittel bestehende Konzentrationen hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Stäubemittel können durch Mischung oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff, z.B. Kieselgur, Talkum, Ton oder Düngemittel hergestellt werden.

Ein Zusatz von Insektiziden, Fungiziden, Bakteriziden und anderen Herbiziden ist ebenso möglich wie die Mischung mit Düngemitteln.

Das folgende Beispiel zeigt die Anwendung der neuen Verbindungen.

### Beispiel 3

Die Pflanzen *Triticum aestivum*, *Avena sativa*, *Hordeum vulgare*, *Echinochloa crus-galli*, *Alopecurus myosuroides*, *Lolium perenne*, *Sinapis arvensis*, *Raphanus raphanistrum*, *Matricaria chamomilla* und *Stellaria media* wurden bei einer Wuchshöhe von 3 bis 12 cm mit je 1,5 kg/ha der Wirkstoffe

- I N-Phenyl-N'-methyl-N'-(2-carbonyl-äthyl)-harnstoff  
 II N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methyl-N'-(2-carbonyl-äthyl)-  
     harnstoff  
 III N-(3-Trifluormethyl-phenyl)-N'-methyl-N'-(2-carbonyl-  
     äthyl)-harnstoff

und im Vergleich dazu mit je 1,5 kg/ha der Wirkstoffe

- IV 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenylacetat  
 V N-(3-Trifluor-methylphenyl)-N'-methyl-N'-(carbonyl-  
     methoxy)-harnstoff

jeweils dispergiert in 500 Liter Wasser je ha, behandelt. Nach 3 Wochen wurde festgestellt, daß die Wirkstoffe I, II und III im Vergleich zu den Wirkstoffen IV und V eine bessere Wirkung auf Unkräuter und Ungräser bei gleich guter Selektivität zeigten.

Das Ergebnis ist aus nachfolgender Tabelle zu ersehen:

	Wirkstoff				
	I	II	III	IV	V
<b>Nutzpflanzen</b>					
Triticum aestivum	0	0	0	0	0
Avena sativa	0	0	0	0	0
Hordeum vulgare	0	0	0	0	0
<b>Unerwünschte Pflanzen</b>					
Achinochloa crus-galli	80	85	80	0	60
Alupecurus myosur.	80	80	80	0	65
Lolium perenne	80	85	80	10	60
Sinapis arvensis	85	95	80	60	70
Raphanus raphani-strum	85	95	80	60	10
Stellaria media	85	90	80	55	65
Matricaria chamomilla	95	95	95	75	75

0 = ohne Schädigung

100 = totale Schädigung

109833/1999

Beispiel 4

Man vermischt 70 Gewichtsteile der Verbindung I aus Beispiel 3 mit 30 Gewichtsteilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Mischung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel 5

20 Gewichtsteile der Verbindung II aus Beispiel 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffes enthält.

Beispiel 6

20 Gewichtsteile der Verbindung III aus Beispiel 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffes enthält.

Beispiel 7

20 Teile der Verbindung I aus Beispiel 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfaktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffes enthält.

Beispiel 8

20 Gewichtsteile des Wirkstoffes II aus Beispiel 3 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hamermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffes enthält.

Beispiel 9

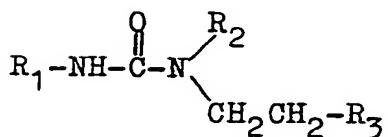
3 Gewichtsteile der Verbindung III aus Beispiel 3 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffes enthält.

Beispiel 10

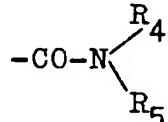
30 Gewichtsteile der Verbindung I aus Beispiel 3 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffes mit guter Haftfähigkeit.

## Patentansprüche

(1) Trisubstituiertes Harnstoffderivat der Formel



in der R<sub>1</sub> einen Alkylrest, einen Cycloalkylrest oder einen gegebenenfalls durch F, Cl, Br, J, Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Cyan, Methylsulfonyl oder den Nitrorest substituierten Arylrest, R<sub>2</sub> Wasserstoff, einen niederen Alkylrest, oder einen Cycloalkylrest und R<sub>3</sub> eine Carboxygruppe oder das Salz einer Carboxygruppe oder eine Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppe oder die Gruppe R<sub>4</sub>



bedeutet, wobei R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoff oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

2. Herbizid, enthaltend ein trisubstituiertes Harnstoffderivat wie in Anspruch 1 gekennzeichnet.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG *Schles*

199833 / 1993

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**